

## Теплофизика и теоретическая теплотехника

*Абдуллаев А.А., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук*

### **ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ТЕПЛОЁМКОСТЬ ЖИДКОЙ ВОДЫ**

*Исследовано влияние сетки водородных связей на теплоёмкость воды.*

**Ключевые слова:** сетка водородных связей, теплоёмкость.

### **EFFECT OF HYDROGEN BONDS ON THE HEAT CAPACITY OF THE GRID OF LIQUID WATER**

*Influence on the heat capacity of grid hydrogen bonds water .*

**Key words:** grid hydrogen bonds, the heat.

В данной работе влияние структурных особенностей воды на ее теплоемкость учитывается на основе определения основных составляющих динамики непрерывной сетки водородных связей (Н-связей).

Формирование Н-связи между молекулами начинается с проявления донорно-акцепторных свойств молекул воды [1].

Напомним, что молекула  $H_2O$  является двойным симметричным донором и акцептором протонов. Это свойство  $H_2O$  обусловлено способностью атома кислорода при соответствующих условиях захватывать до двух протонов.

Протонные вакансии молекул  $H_2O$  являются важным структурным элементом формирования сетки Н-связей.

Другим фактором формирования сетки является взаимодействие Н-связей между собой [1], которые по данным опыта преимущественно происходит в плоскости их расположения, т.е. как и сетка Н-связей имеет плоскую структуру.

Для конкретизации взаимодействия Н-связей должна быть выбрана модель описания сетки Н-связей.

В работах [2, 3] показано, что в колебательном спектре молекул  $H_2O$  Н-связь может быть определена как спаренная пара атомов разных молекул с помощью использования резонансного взаимодействия.

По результатам указанных работ безразмерный параметр  $\alpha$  резонансного взаимодействия атомов разных молекул определяет основные характеристики Н-связей и их сетки.

Рассмотрим вначале структуру Н-связи. При наличии Н-связи основания связанных молекул можно рассматривать как молекулярную матрицу с протонными вакансиями, которые могут насыщаться по мере роста параметра  $\alpha$  резонансного взаимодействия, зависящего от температуры и других внешних воздействий.

Возможные связи, возникающие за счет молекулярной матрицы, можно представить в виде:  $n_s \cdot \alpha^2$ , где  $\alpha^2$  определяет взаимодействие в молекулярной матрице, а  $n_s$  среднее число протонных вакансий.

Уменьшение числа степеней свободы молекул за счет образования отдельной Н-связи определяется величиной:  $\alpha(1-\alpha)$ , а за счет их парного взаимодействия между собой выражением:  $-\alpha(2\alpha-1)$ .

В итоге суммарное уменьшение числа степеней свободы четырех молекул (двух Н-связей) определяется равенством:

$$J(T) = \frac{1}{2} \left( \frac{3T_o T + (n_e - 1)T^2}{(T + T_o)^2} \right) \quad (1)$$

Где использована известная зависимость [3]:

$$\alpha_T = \frac{T}{T + T_o} \quad (2)$$

Исследуя на экстремум функцию  $J(T)$ , легко показать, что при  $T=T_c=30^\circ\text{C}$  она имеет максимум. В точке максимума среднее число протонных вакансий принимает значение:  $n_e = 1,67$ .

Отметим, что при определении максимума  $J_c(T)$  параметр  $n_e$  предполагается постоянным ввиду слабости его зависимости от  $T$ .

Рассмотрим теперь влияние параметров  $J_c, n_e$  на теплоемкость воды  $C_e$ .

Во взаимодействии Н-связей между собой принимают участие четыре атома, по одному от четырех молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Атом молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на плоскости может иметь две колебательные и одну вращательную степени свободы. Кроме того нужно иметь ввиду, что в условиях формирования сетка Н-связей (вблизи  $30^\circ\text{C}$ ) доля водородно-связанных молекул составляет примерно 25% [3].

Перечисленные выше факторы однозначно определяют следующий вид зависимости теплоемкости от параметров сетки Н-связей:

$$C_e = (9 - J_e)R, \quad (3)$$

здесь необходимо только уточнить зависимость параметра  $n_e$  от температуры. В этой связи отметим, что уменьшение параметра  $n_e$  происходит только в результате образования Н-связей за счет резонансного взаимодействия атомов разных молекул. Поэтому температурная зависимость параметра  $n_e$  определяется равенством:

$$n_e(T) - 1 = 0,67 - \frac{\alpha(T) - \alpha(T = 30)}{\alpha(T) + \alpha(T = 30)} = 0,67 - \frac{0,36T - 10,624}{1,64T + 10,624} \frac{^\circ\text{C}}{^\circ\text{C}} \quad (4)$$

Результаты расчета влияния сетки водородных связей на теплоемкость воды приведены в таблице.

Из таблицы видно, теплоемкость содержит известные аномалии, а именно падение  $C_e$  с ростом  $T$  и минимум  $C_e$  при температуре  $T=30^\circ\text{C}$ .

Таблица

Влияния сетки водородных связей на теплоемкость воды

$T, ^\circ C$	$n_s - 1$	$J_s(T)$	$C_s, R$
5	1,138	0,297	8,703
10	0,929	0,417	8,583
30	0,670	0,482	8,518
40	0,621	0,466	8,534
50	0,591	0,446	8,554
65	0,564	0,421	8,579

R – газовая постоянная.

Такое поведение  $C_s(T)$  обусловлено наличием Н-связей и их сетки. При  $\alpha_T < 0,64$  Н-связи отталкиваются, а при  $\alpha > 0,64$  притягиваются и создают непрерывную сетку, вклад в которой в  $C_s$  составляет 5,5%.

Отметим, что сетка Н-связей обуславливает и другие аномалии воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цундель Г.Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
2. Абдуллаев А.А. Расчет динамики аномалий жидкой воды // Естественные и технические науки. М. 2011. № 6. С. 59–61.
3. Омаров М.А., Абдуллаев А.А. Структура жидкой воды и водоподготовка для заводнения пористых нефте-и водоносных сред. Махачкала. 2003.